

## Production of nano-crystalline titanium di:oxide

**Publication number:** DE19725616  
**Publication date:** 1998-11-19  
**Inventor:** WANG ZHI-CHANG (CN); BILL JOACHIM DR (DE);  
NIESEN THOMAS DR (DE); ALDINGER FRITZ PROF  
DR (DE)  
**Applicant:** MAX PLANCK GESELLSCHAFT (DE)  
**Classification:**  
**- international:** **C01G23/047; C01G23/08; C01G23/00;** (IPC1-7):  
C01G23/053  
**- European:** C01G23/047; C01G23/08; Y01N6/00  
**Application number:** DE19971025616 19970617  
**Priority number(s):** DE19971025616 19970617

*Report a data error here*

### Abstract of **DE19725616**

Production of nano-crystalline TiO<sub>2</sub> in anatase form having a particle size of 10-55 nm comprises reacting a matatitanic acid slurry in water in the presence of a water soluble active component, which decomposes at a temperature above the decomposition temperature of matatitanic acid and the conversion temperature of amorphous TiO<sub>2</sub> to anatase but below the temperature of the accelerated crystal growth of TiO<sub>2</sub>, by heating to 150-400 deg C.

.....  
Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

12 Patentschrift  
10 DE 197 25 616 C 1

51 Int. Cl.<sup>6</sup>:  
C 01 G 23/053

21 Aktenzeichen: 197 25 616.3-41  
22 Anmeldetag: 17. 6. 97  
43 Offenlegungstag: –  
45 Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 19. 11. 98

DE 197 25 616 C 1

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

73 Patentinhaber:  
Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der  
Wissenschaften e.V., 80539 München, DE  
74 Vertreter:  
H. Weickmann und Kollegen, 81679 München

72 Erfinder:  
Wang, Zhi-Chang, Shenyang, CN; Bill, Joachim, Dr.,  
71254 Ditzingen, DE; Niesen, Thomas, Dr., 71229  
Leonberg, DE; Aldinger, Fritz, Prof.Dr., 70771  
Leinfelden-Echterdingen, DE

56 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht  
gezogene Druckschriften:  
DE-OS 19 25 606

54 Herstellung nanokristallinen Titandioxids aus Metatitansäure

57 Es wird ein Verfahren zur Herstellung von nanokristalli-  
nem  $\text{TiO}_2$  in Anatasform beschrieben, bei dem man eine  
Metatitansäureaufschlämmung in Wasser in Gegenwart  
einer wasserlöslichen aktiven Komponente, die sich bei  
einer Temperatur, die über der Zersetzungstemperatur  
von Metatitansäure und der Umwandlungstemperatur  
von amorphem  $\text{TiO}_2$  zu Anatas aber unter der Temperatur  
des beschleunigten Kristallwachstums von  $\text{TiO}_2$  liegt,  
rückstandsfrei zersetzt, auf eine Temperatur, bei der die  
Zersetzung der aktiven Komponente eingeleitet wird und  
welche zwischen 150 und 400°C liegt, erhitzt, bis sich  
Anataskristalle einer Größe zwischen 10 und 55 nm gebil-  
det haben.

DE 197 25 616 C 1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von nanokristallinem Titandioxid ( $\text{TiO}_2$ ) in Anatasform aus Metatitansäure ( $\text{H}_2\text{TiO}_3$ , Titandioxid-Hydrat).

Nanokristallines Titandioxid ist ein Fotohableiter mit herausragendem Brechungsindex und daraus resultierenden interessanten optischen Eigenschaften. So absorbiert nanokristallines Titandioxid ultraviolettes Licht, ist aber transparent für sichtbares Licht. Diese Eigenschaft macht nanokristallines Titandioxid für viele Anwendungen geeignet. Nanokristallines Titandioxid wird z. B. in Haut-Kosmetika, Kunststoffen, Lacken, in der Fotokatalyse und in anderen Produkten eingesetzt, bei denen eine hohe Stabilität, Nicht-Toxizität oder/und ein guter UV-Schutz von Bedeutung sind.

Zur Zeit wird über 90% des Titan-Weltverbrauchs für die Produktion von Titandioxidpigmenten mit einer Partikelgröße  $\geq 200$  nm verwendet. Der größte Teil der Titandioxidproduktion erfolgt nach dem Sulfatverfahren (mit Metatitansäure als Zwischenprodukt) oder dem Chloridverfahren (mit Titantetrachlorid als Zwischenprodukt). Die dabei erhaltenen Titandioxidpigmente mit einer Partikelgröße  $\geq 200$  nm werden vor allem als Weißpigmente in Beschichtungen, Kunststoffen, Druckfarben oder Papier verwendet.

DE-OS 19 25 606 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von nanokristallinem  $\text{TiO}_2$  in Anatasform mit einer Teilchengröße von 10 bis 50 nm, bei dem von einer Metatitanaufschlammung in Wasser, wie sie bei dem Sulfatverfahren erhalten wird, ausgegangen wird. Bei dem Verfahren gemäß DE-OS 19 25 606 wird eine Titansulfat/Eisensulfat-Lösung unter Bildung von wasserhaltigem Titanoxid hydrolysiert, dieses wasserhaltige Oxid zur Entfernung der löslichen Eisensalze filtriert, gebleicht und gewaschen, dann wird eine wässrige Aufschlammung des gebleichten wasserhaltigen Oxids gebildet und diese Aufschlammung zur Erhöhung des pH-Werts der Aufschlammung auf mindestens 6,0 mit einer ausreichenden Menge einer ammoniakalischen Verbindung, wie Ammoniumhydroxid, Ammoniumcarbonat oder Ammoniakgas behandelt. Dieses neutralisierte wasserhaltige Oxid wird dann zur Entfernung von praktisch dem gesamten gebildeten Ammoniumsulfat gewaschen und das gewaschene wasserhaltige Titanoxid wird bei 250 bis 700°C unter Bildung weicher Aggregate aus Titandioxidkristallen mit einer durchschnittlichen Einzelteilgröße im Bereich von 10 nm bis 50 nm getrocknet. Diese Aggregate müssen zur Erzielung von nanokristallinem  $\text{TiO}_2$  anschließend zu feinem Pulver vermahlen werden.

Es besteht daher ein großer Bedarf an der Entwicklung neuer Methoden zur Herstellung nanokristallinen Titandioxids, insbesondere von Methoden, bei denen die Herstellung direkt aus leicht erhältlichen und preisgünstigen Ausgangsprodukten in großem Maßstab und mit hoher Ausbeute erfolgen kann.

Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es deshalb, ein Verfahren zur Herstellung von nanokristallinem  $\text{TiO}_2$  bereitzustellen, das die Verwendung leicht und in großen Mengen erhältlicher Ausgangsmaterialien ermöglicht und mit dem nanokristallines  $\text{TiO}_2$  in großem Maßstab hergestellt werden kann.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein Verfahren zur Herstellung von nanokristallinem  $\text{TiO}_2$  in Anatasform mit einer Teilchengröße zwischen 10 und 55 nm, bei dem man von einer Metatitansäureaufschlammung in Wasser ausgeht gelöst, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man die Metatitansäureaufschlammung in Wasser in Gegenwart einer wasserlöslichen aktiven Komponente, die sich bei einer Temperatur, die über der Zersetzungstemperatur

von Metatitansäure und der Umwandlungstemperatur von amorphem  $\text{TiO}_2$  zu Anatas, aber unter der Temperatur des beschleunigten Kristallwachstums von  $\text{TiO}_2$  liegt, rückstandsfrei zersetzt, auf eine die Zersetzung der aktiven Komponente einleitende Temperatur zwischen 150 und 400°C erhitzt.

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht die Herstellung von nanokristallinem Titandioxid mit einer Kristallitgröße zwischen 10 und 55 nm, bevorzugt zwischen 10 und 20 nm. Dies wird dadurch erreicht, dass man eine Metatitansäureaufschlammung in Gegenwart einer aktiven, zersetzlichen Komponente, insbesondere Ammoniumnitrat, erhitzt, wobei die Zersetzung der Metatitansäure zu nanokristallinem Titandioxid eingeleitet wird. Günstigerweise wird eine Metatitansäureaufschlammung verwendet, wie sie bei einem Produktionsprozess der Industrie, z. B. beim Sulfatverfahren als Zwischenprodukt anfällt. Eine typische Aufschlammung enthält dabei 70 bis 90 Masse-% feste Metatitansäure und 10 bis 30 Masse-% Wasser. Verunreinigungen liegen, falls überhaupt, günstigerweise nur in sehr geringer Konzentration vor. Andererseits kann eine wässrige Metatitansäureaufschlammung auch durch Hydrolyse von Titantetrachlorid (dem Zwischenprodukt des Chloridverfahrens) in Wasser, gefolgt von Neutralisation mit wässriger Ammoniaklösung oder Alkalilauge erhalten werden.

Der Metatitansäureaufschlammung wird eine wasserlösliche, aktive Komponente zugegeben, die sich bei einer Temperatur, die über der Zersetzungstemperatur von Metatitansäure und der Umwandlungstemperatur von amorphem  $\text{TiO}_2$  zu Anatas aber unter der Temperatur des beschleunigten Kristallwachstums von  $\text{TiO}_2$  liegt, rückstandsfrei zersetzt, zugegeben. Die aktive, zersetzliche Verbindung ist ausreichend wasserlöslich, um ein einfaches Mischen mit der wässrigen Metatitansäureaufschlammung zu ermöglichen. Weiterhin ist die aktive Verbindung ausreichend stabil, um ihren Transport, ihre Lagerung und Handhabung auch im industriellen Maßstab sicher durchführen zu können. Als aktive Verbindung wird bevorzugt eine Verbindung ausgewählt, deren Zersetzungsprodukte leicht aus dem gebildeten  $\text{TiO}_2$ -Produkt entfernt werden können. Es ist auch vorteilhaft, als aktive Verbindung eine Verbindung einzusetzen, die ein Oxidationsmittel ist, um sicherzustellen, dass das Reaktionsprodukt reines  $\text{TiO}_2$  ist und nicht Anteile an  $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$  enthält. Bevorzugt wird als aktive Verbindung Ammoniumnitrat ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) verwendet.

Das Gemisch aus wässriger Metatitansäureaufschlammung und aktiver Komponente wird dann erhitzt, um Wasser zu verdampfen und die Metatitansäure in das gewünschte nanokristalline Titandioxid umzuwandeln. Dies wird bevorzugt in Gegenwart von 1,0 bis 20,0 Masse-% der zersetzlichen, aktiven Komponente durchgeführt. Der Anteil der aktiven zersetzlichen Komponente wird dabei in Abhängigkeit von der Art der verwendeten zersetzlichen Komponente, der Ansatzgröße und der Reaktionsweise ausgewählt. Die Metatitansäureaufschlammung wird auf eine Temperatur erhitzt, bei der die Zersetzung der aktiven Komponente eingeleitet wird und welche zwischen 150 und 400°C, bevorzugt zwischen 150 und 350°C und besonders bevorzugt zwischen 150 und 250°C liegt. Die Dauer der Wärmebehandlung wird ebenfalls in Abhängigkeit von der verwendeten zersetzlichen Komponente, der Ansatzgröße und der Reaktionsweise ausgewählt und beträgt bevorzugt 2 bis 100 Stunden, besonders bevorzugt 2 bis 36 Stunden. Nach beendeter Reaktion kann das Reaktionsprodukt, z. B. mit Wasser und Aceton, gewaschen und im Vakuum getrocknet werden, wobei man ein reines, trockenes, weißes Pulver erhält. Die Kristallitform und Kristallitgröße hängt von der verwendeten Metatitansäureaufschlammung und

der zersetzlichen Komponente, der zugesetzten Menge der zersetzlichen Komponente und der Reaktionstemperatur ab. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren kann nanokristallines  $\text{TiO}_2$  in Anatasform hergestellt werden, dessen Anatas-

kristalle eine Größe zwischen 10 und 55 nm, bevorzugt zwischen 10 und 20 nm aufweisen. Grundsätzlich kann für das erfindungsgemäße Verfahren eine beliebige wässrige Metatitansäureaufschlammung verwendet werden. Bevorzugt verwendet man eine Metatitansäureaufschlammung, wie sie als Zwischenprodukt der  $\text{TiO}_2$ -Pigmentherstellung nach dem Sulfatverfahren erhalten wird. Eine solche Metatitansäureaufschlammung fällt üblicherweise mit hoher Reinheit an und ist leicht in großen Mengen erhältlich, sodass sie direkt im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden kann. Weiterhin ist es bevorzugt, eine durch Hydrolyse von  $\text{TiCl}_4$  hergestellte Metatitansäureaufschlammung zu verwenden.  $\text{TiCl}_4$  fällt z. B. in großem Umfang als Zwischenprodukt beim Chloridverfahren zur  $\text{TiO}_2$ -Pigmentherstellung an.

Das Gemisch aus Metatitansäureaufschlammung und aktiver Komponente wird bevorzugt mit einer Geschwindigkeit von 0,5 bis 5°C/min. besonders bevorzugt von 0,5 bis 2°C/min bis zur gewünschten Temperatur erhitzt.

Während des Erhitzens wird das Gemisch bevorzugt bewegt, z. B. mit einer Rührvorrichtung. Man kann auch wenigstens einen Teil der Erhitzungsbehandlung bei verringertem Druck, insbesondere im Vakuum durchführen.

Bei einer Wärmebehandlung bei einer Temperatur über 250°C kann es zur Bildung von  $\text{TiO}_2$ -Staub kommen, welcher bevorzugt durch Abkühlung gesammelt wird und somit anschließend dem Verfahren rückgeführt werden kann. Das nach der Wärmebehandlung erhaltene Produkt wird bevorzugt gewaschen, z. B. mit Wasser und Aceton oder anderen wässrigen oder/und organischen Lösungen, um die Reinheit des Produkts weiter zu erhöhen. Nach dem Trocknen, z. B. unter Vakuum, erhält man das Produkt als weißes, trockenes, reines Pulver mit der gewünschten Kristallgröße zwischen 10 und 55 nm. Es ist weiterhin möglich, die Kristallgröße durch eine anschließende Wärmebehandlung des erhaltenen Produkts weiter zu verändern, um Kristalle der gewünschten Größe zu erhalten.

Die Erfindung wird durch das folgende Beispiel weiter veranschaulicht.

#### Beispiel

0,5 kg festes Ammoniumnitrat ( $\geq 98\%$  Reinheit) wird in 0,5 kg Wasser gelöst. Die Lösung wird zu 10 kg einer Metatitansäureaufschlammung gegeben, die einem industriellen Herstellungsprozess (Sulfatverfahren) entnommen wird. Die resultierende Mischung wird für eine Stunde gerührt, dann bei einer Heizrate von 1°C pro Minute auf 90°C erhitzt und bei dieser Temperatur für eine Stunde unter Evakuierung gerührt. Die Mischung wird bei gleicher Heizrate auf 200°C erhitzt, unter Evakuierung für zwei Tage bei dieser Temperatur gehalten, dann bei gleicher Heizrate auf 250°C erhitzt und unter Evakuierung für einen Tag bei dieser Temperatur gehalten. Das Produkt wird mit Wasser und Aceton gewaschen. Der Feststoff wird bei 110°C im Vakuum getrocknet. Das erhaltene trockene Pulver (6,5 kg) ist Titandioxid in reiner Anatasform mit einer mittleren Kristallitgröße von 11 nm. Durch Auslagern bei 500°C für 2 h lässt sich die Kristallitgröße auf 17 nm, durch Auslagern bei 900°C für 2 h auf 55 nm erhöhen.

#### Patentansprüche

##### 1. Verfahren zur Herstellung von nanokristallinem

$\text{TiO}_2$  in Anatasform mit einer Teilchengröße zwischen 10 und 55 nm, bei dem man von einer Metatitansäureaufschlammung in Wasser ausgeht, **dadurch gekennzeichnet**, dass man die Metatitansäureaufschlammung in Wasser in Gegenwart einer wasserlöslichen aktiven Komponente, die sich bei einer Temperatur, die über der Zersetzungstemperatur von Metatitansäure und der Umwandlungstemperatur von amorphem  $\text{TiO}_2$  zu Anatas aber unter der Temperatur des beschleunigten Kristallwachstums von  $\text{TiO}_2$  liegt, rückstandsfrei zersetzt, auf eine die Zersetzung der aktiven Komponente einleitende Temperatur zwischen 150 und 400°C erhitzt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als wasserlösliche aktive Komponente Ammoniumnitrat verwendet.

3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Metatitansäureaufschlammung verwendet wie sie als Zwischenprodukt der  $\text{TiO}_2$ -Pigmentherstellung nach dem Sulfatverfahren erhalten wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man eine durch Hydrolyse von  $\text{TiCl}_4$  hergestellte Metatitansäureaufschlammung verwendet.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man die Erhitzung zwischen 2 und 100 Stunden vornimmt.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man die Aufschlammung mit einer Geschwindigkeit von 0,5 bis 5°C/min erhitzt, insbesondere unter Bewegung.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man wenigstens einen Teil der Erhitzungsbehandlung im Vakuum durchführt.

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man bei einer Temperatur über 250°C entwickelten  $\text{TiO}_2$ -Staub durch Abkühlung sammelt.

9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das erhaltene Produkt gewaschen wird.

- Leerseite -